



**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : A61K 6/02, 6/083		A1	(50) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/21488
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07057		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, RU, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1999 (22.09.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 46 556.4      9. Oktober 1998 (09.10.98)      DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder: DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-60287 Frankfurt am Main (DE).			
(71) Anmelder (nur für AT CH DE): FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).			
(72) Erfinder: ALKEMPER, Jochen; Gartenfeldstrasse 8, D-68519 Viernheim (DE). RENTSCH, Harald; Grünastrasse 17, D-63457 Hanau (DE). DERMANN, Klaus; Kurstrasse 23, D-61231 Bad Nauheim (DE). RITZHAUPT-KLEISSL, Hans-Joachim; Odenwaldstrasse 7, D-69190 Walldorf (DE). HAUSSELT, Jürgen; Mozartstrasse 20, D-76726 Germersheim (DE). ALBERT, Philipp; Schönbornstrasse 80b, D-63456 Hanau (DE). GALL, Corinna; Zur Lieserhöhe 28a, D-36381 Schlüchtern (DE).			
(54) Title: DENTAL MATERIAL WITH POROUS GLASS CERAMICS			
(54) Bezeichnung: DENTALWERKSTOFF, AUFWEISEND PORÖSE GLASKERAMIKEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a dental material which is based on polymerisable, e.g. ethylenically unsaturated monomers, epoxides, ormocers, liquid crystalline monomers, oxethanes, spiroorthoesters or carbonates as binders, a catalyst for cold, hot and/or photopolymerisation and the following in relation to the dental material: 20-70 wt. % of an inorganic filler (A), 0-60 wt. % other fillers (B), and 0-2 wt. % other usual loading materials. The invention also relates to a method for producing the inventive dental material and to porous glass ceramics, a method for producing them and to their use. The inventive dental materials are suitable for use as an alternative material to amalgam fillings.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoestern bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und eine Verwendung. Erfindungsgemäße Dentalwerkstoffe eignen sich als Alternativmaterialien zum Einsatz von Amalgamfüllungen.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun		Korea	PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LJ	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

## DENTALWERKSTOFF, AUFWEISEND PORÖSE GLASKERAMIKEN

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

- 5 Ebenso betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

- Insbesondere ist die Erfindung auf Dentalwerkstoffe auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren,
- 10 flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff
- 15 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen gerichtet.

- Auf Grund der möglichen Gesundheitsgefahren durch quecksilberhaltige Materialien (Amalgame) im Bereich der Zahnrestauration ist man verstärkt auf der Suche nach neuen
- 20 quecksilberfreien Zubereitungen für diesen Anwendungszweck.

- Aus der US 5426082 sind poröse Glaskeramiken bekannt, welche für die Herstellung von speziellen Katalysatoren dienen. Die dort genannten Keramiken sollen eine Mindestporenvolumen von  $>2000 \text{ mm}^3/\text{g}$  aufweisen. Diese hohen
- 25 Porenvolumina sind für den Einsatz dieser Stoffe als Füllmaterialien in Dentalwerkstoffen nicht geeignet, da sie eine geringe Festigkeit der Füllungen bedingen.

- Bei den in der EP 48 681 beschriebenen befüllten anorganischen porösen Teilchen handelt es sich um aus
- 30 amorphen Gläsern bestehenden Füllstoffen. Die hier genannten Dentalwerkstoffe haben jedoch den Nachteil, daß die Partikel des benutzten Füllstoffs aufgrund Ihrer Struktur und Größe lungenfähig sind und so bei

Implementierung die Gefahr einer der Asbestose vergleichbaren Krankheit besteht.

- Die EP-A 0 530 926 offenbart Dentalmassen aus einem polymerisierbaren Monomer und einem anorganischen Füller,
- 5 der zu 20 bis 80 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße zwischen 1,0 und 5,0  $\mu\text{m}$  und zu 80 - 20 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer Teilchengröße im Bereich von mindestens 0,05  $\mu\text{m}$  und weniger
- 10 als 1,0  $\mu\text{m}$  besteht, wobei wenigstens 5 Gew.-% der letztgenannten Komponente im Bereich von 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  liegen. Bei den anorganischen Partikeln handelt es sich ausschließlich um kugelförmige Partikel anorganischer Oxide des Siliciums, Zirkoniums, Aluminiums und Titans oder
- 15 Mischoxide von Metallen aus der I - IV Hauptgruppe des Periodensystems mit Silicium. Die kugelförmigen Partikel werden z. B. durch hydrolytische Polymerisation von Alkoxysilanen hergestellt und können z. B. auch mit  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt
- 20 werden.

In der DE 196 15 763 werden mit Monomeren beladene amorphe Siliziumdioxid-Gläser in Dentalkompositen beschrieben.

- Die nach diesen letztgenannten Dokumenten aus Füllstoffen herstellbaren Zahnrestaurationsmaterialien auf
- 25 Kunststoffbasis sind den Amalgamen in mehrfacher Hinsicht unterlegen:

- die Füllmaterialien sind nicht abrasionsfest genug, um im Kaubereich der Zähne verwendet zu werden
- die normalerweise in die Polymermischungen

30 einpolymerisierten nichtporösen Materialien, wie z. B. Glaspartikel, müssen mit speziellen Kopplungsreagenzien überzogen werden und sind oftmals anfällig für hydrolytische Spaltungen zwischen Polymermaterial und

Füllstoff. Dies verringert den Abrasionswiderstand durch Herausbrechen der Füllstoffe.

- Fullmaterialien, welche auf porösen amorphen Gläsern beruhen haben den Nachteil, daß die Fullmaterialien nicht röntgenopak sind sowie einen Brechungsindex aufweisen, der von der umgebenden Polymermatrix um mehr als 0,02 verschieden ist, wodurch trübe, wenig transparente Dentalwerkstoffe resultieren, welche durch Licht in einem Schritt schlecht härtbar sind und so schichtweise aufwendig in die Kavität einpolymerisiert werden müssen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Dentalwerkstoffe bereitzustellen, die die Nachteile der Materialien des Standes der Technik nicht aufweisen, insbesondere bei vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpfung eine erhöhte Festigkeit und verbesserte Abrasionsfestigkeit aufweisen. Zudem sollte die durch hydrolytische Spaltung bedingte Ablösung der Polymermatrix vom anorganischen Füllstoff unterbunden werden. Der Dentalwerkstoff sollte darüber hinaus falls gewünscht röntgenopak sein sowie derart transparent, daß man in einem Arbeitsschritt den Dentalwerkstoff in die Kavität des Zahnes einbringen und mit Licht aushärten kann.

- Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von bestimmten Glaskeramiken, welche sich als poröse Füllstoffe für den Einsatz in erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eignen.

- Die Aufgabe, sofern sie sich auf einen Dentalwerkstoff beziehen, wird gelöst durch einen Dentalwerkstoff mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Die auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüche 2-9 stellen besondere Ausführungsformen des Dentalwerkstoffs unter Schutz. Ansprüche 10-14 stellen ein Verfahren zur Herstellung des Dentalwerkstoffs vor.

- Die Aufgabe zur Angabe einer porösen Glaskeramik wird durch Anspruch 15 gelöst. Ansprüche 16-20 geben besondere Ausgestaltungen der Glaskeramiken an. Anspruch 21 zeigt eine erfindungsgemäße Glaskeramik auf, Ansprüche 22-24
- 5 wiederum besondere Ausführungsformen dieser.
- Ansprüche 26-30 stellen ein Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik unter Schutz, Ansprüche 31-33 beschreiben die Verwendungen erfindungsgemäßer Glaskeramiken.
- 10 Dadurch, daß ein Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß-
- 15 und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen, wobei der anorganische Füllstoff
- 20 (A) eine poröse Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind, bereitgestellt
- 25 wird, ergibt sich ein ggf. röntgenopaker Dentalwerkstoff, dessen Transparenz gezielt auf die jeweiligen Bedingungen einstellbar ist und der bei mit den Materialien des Standes der Technik vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpf eine verbesserte Festigkeit bei gleichzeitig verbesserter
- 30 Abrasionsfestigkeit aufweist.

Die Porengröße (Porendurchmesser/-weite) des Füllstoffs (A) ist mithin verantwortlich dafür, wie gut die Monomeren in den Füllstoff (A) gelangen können. Bevorzugt ist ein Dentalwerkstoff, dessen glaskeramischer Füllstoff (A) eine

35 Porengröße von größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm

aufweist. Besonders bevorzugt liegt die Porengröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 nm und 100 nm.

- Dadurch läßt sich eine vollständige Befüllung der Poren mit den polymerisierbaren Monomeren und gleichzeitig durch die  
5 im Vergleich mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts kleinen Dimensionen der Poren eine hohe Transparenz erzielen (keine Interferenzeffekte).

- Die Partikelgröße des Füllstoffs (A) kann erfindungsgemäß zwischen 1 und 50  $\mu\text{m}$  liegen, besonders bevorzugt zwischen  
10 10 und 30  $\mu\text{m}$ .

- Das Porenvolumen des Füllstoffs (A) ist eine essentielle Charakteristik zur Herstellung des Dentalwerkstoffes. Das Porenvolumen darf nicht zu groß sein, da sonst der innere Zusammenhalt der Glaskeramik abnimmt. Ist es zu klein,  
15 nimmt die Haftung zwischen Füllstoff und Matrix ab, so daß die Oberfläche des Dentalwerkstoffes sehr rauh ausfällt und sich der Verschleiß erhöht. Aus diesen Gründen sollte das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 200  $\text{mm}^3/\text{g}$  und kleiner als 2000  $\text{mm}^3/\text{g}$  sein. Bevorzugt ist eine Größe  
20 zwischen 500  $\text{mm}^3/\text{g}$  und 1500  $\text{mm}^3/\text{g}$ .

- Der glaskeramische Füllstoff (A) ist aus einem amorphen Glasanteil aufgebaut, in den kristalline Bereiche eingebettet sind, welche aus Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Metalle der  
25 Nebengruppen bestehen können.

Der Anteil der Oxide, die einzeln oder im Gemisch im Füllstoff (A) vorkommen können, kann zwischen 1 und 50 Gew.-% bezogen auf den Füllstoff (A) liegen.

- Im auspolymerisierten Zustand kann das Verhältnis der  
30 Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) der erfindungsgemäßen Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 10-80 zu 20-70 zu 1-30, bevorzugt 30-50 zu 30-60 zu 5-20 liegen (in Summe 100).

Gleichsam können bacterizide Mittel in den Füllstoff (A) implementiert werden. Als bacterizide Mittel sieht man insbesondere Hesperedin, Naringenin, Quercetin, Anisic Acid, Acetyl Coumarin, Sitosterol, Caryophyllen und  
5 Caryophyllenoxid an. Diese Verbindungen können nach den in US 4,925,660 beschriebenen Verfahren in die Poren des Füllstoffs (A) eingebaut werden.

Bevorzugt kann die innere und/oder äußere Oberfläche des mikro- und/oder mesoporöse glaskeramischen Füllstoffs (A)  
10 sowie die äußere Oberfläche des Füllstoffs (B) vor der Anwendung im Dentalwerkstoff optional mit dem Fachmann geläufigen Oberflächenmaterialien chemisch modifiziert werden. Dies dient u. a. zur

a) Erhöhung der mechanischen Stabilität und  
15 Hydrophobizität

und

b) weiteren Verbesserung der Kopplung des anorganischen Füllers an die organische Matrix.

In besonderer Ausführungsform ist der Füllstoff (A und/oder  
20 B) mit Silanen der allgemeinen Formel  $\text{RSi}(\text{OX})_3$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen ist, und/oder Metalloxiden nachbeschichtet. Zur Erhöhung der Stabilität und Hydrophobizität wird insbesondere Trimethylchlorosilan  
25 verwendet, wie beschrieben in Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, p. 9436 und Zhao, X. S.; Lu, G. Q., J. Phys. Chem. B 1998, 102, p. 1156. Wenn zur Nachbeschichtung ein Silan verwendet wird, ist es zweckmäßig, wenn dies in einer Menge von etwa  
30 0,02 bis 2 Gewichtsprozent des Silans, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , angewendet wird, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs (A) bzw. (B).



- An der erfindungsgemäßen Dentalmasse ist vorteilhaft, daß die Farbe, Transparenz und Röntgenopazität alleine schon durch die Zusammensetzung des Füllstoffs (A) eingestellt werden kann. Optional können jedoch auch weitere
- 5 Metalloxide zur Nachbeschichtung eingesetzt, wobei dies vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 100 Gewichtsprozent, bevorzugt 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Metalloxidgehalt der nicht nachbeschichteten Füllstoffe (A) bzw. (B) geschieht.
- 10 Zu besonders vorteiligen Nachbeschichtungsagenzien gehören unter anderem  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Polyfluoralkylethoxysilan oder auch Silane mit
- 15 funktionalisierten Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise ermöglichen. Im letzteren Fall sind solche Organotrialkoxysilane im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Einsatz der Partikel als Füllstoffe in polymeren oder
- 20 polymerisierbaren Systemen bevorzugt, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen sich eine kovalente Einbindung in das Polymermaterial erreichen läßt. Beispiele hierfür sind Trimethoxyvinylsilan,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , Triethoxyvinylsilan und
- 25 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, sowie Silane mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Carbonsäureestergruppen tragenden anorganischen Resten. Die Einbindung der solcher Art modifizierten Partikel in den Dentalwerkstoff geschieht dabei durch Einarbeitung der Partikel in den
- 30 Dentalwerkstoff und anschließende Polymerisation bei der eigentlichen Aushärtung des Dentalwerkstoffes.
- Bevorzugte Metalloxide, welche für die Nachbeschichtung eingesetzt werden, sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{ZrO}_2$ .
- Zweckmäßig ist auch eine Ausführungsform, in der der
- 35 Füllstoff (A) bzw. (B) zusätzlich mit einer Schicht aus

einem polymerisierbaren organischen Bindemittel überzogen ist, welches auf mono- oder mehrfachfunktionellen (Meth)acrylaten und/oder Reaktionsprodukten aus Isocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten beruht.

- 5 Dentalwerkstoff bezeichnet im Rahmen der Erfindung Materialien für die Zahnrestauration, wie Zahnfüllung, Inlays oder Onlays, Befestigungszemente, Glasionomerzemente, Kompomere, Verblendmaterialien für Kronen und Brücken, Materialien für künstliche Zähne, in  
10 Dentinbondings, Unterfüllmaterialien, Wurzelfüllmaterialien oder sonstige Materialien für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde. Insbesondere fallen unter den Begriff Dentalwerkstoff auch Komposits für zahnmedizinische und zahntechnische Einsatzzwecke,  
15 Versieglermaterialien, selbsthärtende Komposits, Stumpfaufbaumaterialien, Verblendkunststoffe, hoch- und normalgefüllte Dualzemente sowie normalgefüllte fluoridhaltige Zahnlacke.

- Als Bindemittel kommen für den Dentalwerkstoff alle  
20 diejenigen Bindemittel auf Basis eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren in Frage, die dem Fachmann für diesen Einsatzzweck geläufig sind. Zu den mit Erfolg einsetzbaren polymerisierbaren Monomeren gehören vorzugsweise solche mit acrylischen und/oder  
25 methacrylischen Gruppen.

- Insbesondere handelt es sich hierbei u. a. um Ester der  $\alpha$ -Cyanocrylsäure, (Meth)acrylsäure, Urethan(meth)acrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure und Itaconsäure mit ein- oder  
30 zweiwertigen Alkoholen; (Meth)acrylamide wie z. B. N-isobutylacrylamid; Vinylester von Carbonsäuren wie z. B. Vinylacetat; Vinylether wie z. B. Butylvinylether; Mono-N-vinyl-Verbindungen wie N-Vinylpyrrolidon; und Styrol sowie seine Derivate. Besonders bevorzugt sind die

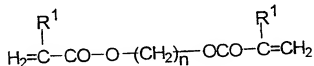
nachfolgend aufgeführten mono- und polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester und Urethan(meth)acrylsäureester.

(a) Monofunktionelle (Meth)acrylate

- 5 Methyl(meth)acrylat, n- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-, i- oder tert.-Butyl(meth)acrylat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.

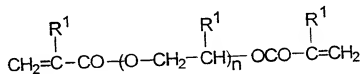
(b) Difunktionelle (Meth)acrylate

Verbindungen der allgemeinen Formel:



- 10 worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols,

- 15 Verbindungen der allgemeinen Formel:



- 20 worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14, wie z. B. Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylenglycols und Tetradecapropylenglycols; und Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-(γ-methacryloxy-β-hydroxypropoxy)-phenylpropan] oder Bis-GMA, Bisphenol-A-dimethacrylat, 25 Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypolyethoxyphenyl)propan mit 2 bis 10

Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

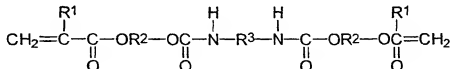
(c) Tri- oder mehrfachfunktionelle (Meth)acrylate

Trimethylolpropantri(meth)acrylat und

5 Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

(d) Urethan(meth)acrylate

Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Diisocyanat und Umsetzungsprodukte eines zwei NCO Endgruppen aufweisenden Urethanprepolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine Hydroxylgruppe aufweist, wie sie z. B. durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden:



15 worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet,  $\text{R}^2$  eine Alkylengruppe und  $\text{R}^3$  einen organischen Rest verkörpert.

Zu ganz besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Dentalwerkstoff eingesetzten Monomeren gehören vor allem

20 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), 3,6-Dioxaoctamethyldimethacrylat (TEDMA), und/oder 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA).

Eine Beschreibung der Epoxide ist beispielsweise in

25 DE 961 48 283 A1 gegeben.

Die Bezeichnung Ormocere beschreibt organisch modifizierte Polysiloxane wie sie beispielsweise in DE 41 33 494 C2 oder in DE 44 16 857 aufgeführt sind und für Dentalmassen verwendet werden können.

Flüssigkristalline Dentalmonomere sind in EP 0 754 675 A2 beschrieben.

Oxethane als Dentalmonomere sind in US 5 750 590 und DE 951 06 222 A1 beschrieben.

- 5 Spiroorthocarbonate werden beispielsweise in US 5 556 896 beschrieben.

Die genannten Monomeren werden entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet.

- Der Dentalwerkstoff kann je nach Art des verwendeten
- 10 Katalysators heiß, kalt und/oder durch Licht polymerisierbar sein. Als Katalysatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoxoat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden, aber auch
- 15  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis(isobutyroethylester), Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol sind geeignet.

- Als Katalysatoren für die Photopolymerisation können z. B. Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte
- 20 Photosensibilisatoren sind  $\alpha$ -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzile und 4,4'-Dialkoxybenzile, Campherchinon wird besonders bevorzugt verwendet. Die Verwendung der Photosensibilisatoren zusammen mit einem Reduktionsmittel
- 25 wird bevorzugt. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanethylmethylanilin, Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin, N,N-Dimethyl-sym.-xylylidin und N,N-3,5-Tetramethylanilin und
- 30 4-Dimethylaminobenzoessäureethylester.

Als Katalysatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, z. B. Benzoyl- bzw. Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-sym.-

- xyloidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin verwendet. Es können auch dual härtende Systeme zur Katalyse verwendet werden, z. B. Photoinitiatoren mit Aminen und Peroxiden. Als Photokatalysatoren kommen auch Mischungen aus
- 5 UV-lichthärtenden und im Bereich des sichtbaren Lichts härtenden Katalysatoren in Betracht.

Die Menge dieser Katalysatoren im Dentalwerkstoff liegt üblicherweise zwischen 0,01 bis 5 Gew.-%.

- Vorzugsweise dient der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff als
- 10 Zahnfüllungsmaterial. Zahnfüllungsmaterialien werden auch als Zweikomponentenmaterialien hergestellt, die nach dem Anmischen kalt aushärten. Die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei den lighthärtenden Materialien, nur wird anstatt der Photokatalysatoren in die eine Paste z. B.
- 15 Benzoylperoxid und in die andere Paste z. B. N,N-Dimethyl-p-toluidin eingearbeitet. Durch Vermischen etwa gleicher Teile der beiden Pasten erhält man ein Zahnfüllungsmaterial, welches in wenigen Minuten aushärtet.

- Wenn man bei den letztgenannten Materialien das Amin
- 20 wegläßt und als Katalysator z. B. nur Benzoylperoxid verwendet, erhält man einen heißhärtenden Dentalwerkstoff, der für die Herstellung eines Inlays bzw. von künstlichen Zähnen verwendet werden kann. Für die Herstellung eines Inlays wird im Mund des Patienten von der Kavität ein
- 25 Abdruck genommen und ein Gipsmodell hergestellt. In die Kavität des Gipsmodells wird die Paste eingebracht und das Ganze wird in einem Drucktopf unter Hitze polymerisiert. Das Inlay wird entnommen, bearbeitet und dann im Munde des Patienten in die Kavität einzementiert.
- 30 Unter einer Glaskeramik wird im Rahmen der Erfindung ein teilkristalliner Stoff verstanden, welcher aus amorphen SiO<sub>2</sub>-Kompartimenten aufgebaut ist, in welche Kompartimente aus kristallinen erfindungsgemäßen Oxiden eingebettet vorhanden sind (siehe auch Ullmann's Encyclopedia of
- 35 Industrial Chemistry 5<sup>th</sup> Ed., A12, S.433ff).

Die Möglichkeit nach Art und Quantität im Rahmen der Erfindung die kristallinen erfindungsgemäßen Oxide, welche in den amorphen Glasverbund des Füllstoffs (A) eingebaut sind, frei auszuwählen, ist mithin ursächlich dafür, daß  
5 man den Brechungsindex des Füllstoffs (A) an den Brechungsindex der Polymerumgebung anpassen kann. Erst so wird gewährleistet, daß der Dentalwerkstoff als ganzes so transparent wird, daß er wie gefordert in einem Stück in der Kavität des Zahnes ausgehärtet werden kann. Eine  
10 mühsame sequentielle Auftragung und Aushärtung des Dentalmaterials kann entfallen. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{WO}_3$ , ganz besonders bevorzugt wird  $\text{ZrO}_2$  verwandt.

Ebenso wie zur Modifikation des Brechungsindex kann auch  
15 die Röntgenopazität des Füllstoffes (A) in idealer Weise durch Einbettung von kristallinen erfindungsgemäßen Oxidkomponenten in die amorphe Glasmatrix eingestellt werden. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ , besonders bevorzugt wird  $\text{ZrO}_2$  eingesetzt.

20 Als weitere Füllstoffe (B) kommen alle dem Fachmann geläufigen Füllstoffe zur Verbesserung der Qualität des Dentalwerkstoffs (Röntgenopazität, Viskosität, Polierbarkeit, Transparenz, Festigkeit, Brechungsindex) in Frage. Zur Erzielung einer weiter erhöhten Röntgenopazität  
25 können Füllstoffe eingesetzt werden, welche z. B. in der DE-OS 35 02 594 beschrieben sind, wobei deren mittlere Primärteilchengröße  $5,0 \mu\text{m}$  nicht übersteigen sollte. Gegebenenfalls können geringe Mengen an mikrofeiner, pyrogener oder naßgefällter Kieselsäure als Füllstoff (B)  
30 in den Dentalwerkstoff eingearbeitet werden.

Als weitere Füllstoffe (B) kommen in Frage: Apatite gemäß der EP 0 832 636 und/oder Partikel gemäß der DE 195 08 586 und/oder DE 41 23 946.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur  
35 Herstellung des erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffs. Dieses

- ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit gasförmigen oder flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten belädt. Optional sind bei der Beladung die oben angegebenen Katalysatoren zugegen, die dann ebenfalls in den Poren des Füllstoffs (A) imbibiert vorliegen.

- Anschließend kann der beladene Füllstoff (A) so in
- 10 organische Matrix eingearbeitet werden oder die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere werden vor der Einarbeitung in deren polymerisierte Form überführt.
- 15 Bevorzugt ist allerdings die Ausführungsform, bei der man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren polymerisierte Form überführt und anschließend die Einarbeitung in die
- 20 organische Matrix vornimmt.

Zusätzlich kann der Füllstoff (A) vor der Einarbeitung in die Matrix zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen werden oder chemisch modifiziert werden. Es gilt diesbezüglich das weiter oben zu diesem Punkt Ausgeführte.

- 25 Das Beladen des Füllstoffs (A) erfolgt also bevorzugt durch Behandlung des mikro- und/oder mesoporösen glaskeramischen Füllstoffs (A) mit einem Dampf oder Gas sowie alternativ mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten oben beschriebenen Monomeren und ggf. den ebenfalls oben
- 30 beschriebenen Katalysatoren. Arbeitet man den beladenen Füllstoff jetzt in die organische Matrix ein, so kann sich bei der folgenden Polymerisation das Monomer in den Poren mit dem außerhalb des Füllstoffs (A) befindlichen Monomer zu einem Durchdringungsgefüge verbinden. Dieser Vorgang
- 35 erfolgt ebenfalls bei der oben als bevorzugt beschilderten



- sequentiellen Polymerisation von Beladungsmaterial und Matrix. Durch das sich im Füllstoff (A) ausgebildete polymere Netzwerk, welches exoseitig mit dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs chemisch verbunden ist, wird
- 5 gewährleistet, daß sich eine überaus starke physikalische Bindung zwischen dem Füllstoff (A) und dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs ausbildet, welche durch Hydrolyse nicht mehr zerstört werden kann. Gleichsam erhält man einen Dentalwerkstoff, der sich durch eine besondere
- 10 Abrasionsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Biegefestigkeit auszeichnet, die von vergleichbaren Dentalwerkstoffen des Standes der Technik nicht erreicht wird. Auch wird damit die Spaltung zwischen den organischen Partikeln und der organischen Matrix fast gänzlich unterdrückt. Dies steigert
- 15 die Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Dentalmassen, da eine mit der Zeit einsetzende hydrolytische Spaltung der Bindung zwischen organischen und anorganischen Bestandteilen wie von den Materialien des Standes der Technik bekannt nicht mehr auftreten kann.
- 20 Ein weiterer Aspekt der Erfindung beschäftigt sich mit porösen Glaskeramiken, welche mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladen sind. Durch deren Bereitstellung gelingt es, in einem preiswerten Verfahren
- 25 Füllstoffe für Dentalwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, welche den Materialien des Standes der Technik überlegen sind. Bevorzugt setzt man für diesen Zweck poröse Glaskeramiken ein, welche eine Porengröße von  $> 1 \text{ nm}$  und  $< 1000 \text{ nm}$  aufweisen, deren Partikelgröße zwischen  $10$  und
- 30  $30 \text{ }\mu\text{m}$  beträgt und die ein Porenvolumen von  $> 500 \text{ mm}^3/\text{g}$  und  $< 1500 \text{ mm}^3/\text{g}$  besitzen. Der kristalline Anteil der Glaskeramik besteht bevorzugt aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe und/oder aus Oxiden der Metalle der Nebengruppen. Diese Oxide sind in der Glaskeramik zu einem
- 35 Anteil von 1-50 Gew.-%, bezogen auf die Glaskeramik, enthalten. Ansonsten gilt bezüglich der Glaskeramik das für den Füllstoff (A) Gesagte.

In einem nächsten Aspekt betrifft die Erfindung eine poröse Glaskeramik, deren Porenvolumen zwischen 500 mm<sup>3</sup>/g und 1500 mm<sup>3</sup>/g beträgt. Erfindungsgemäß bevorzugt weist diese eine Porengröße von > 1 nm und < 1000 nm auf. Die Partikelgröße der Keramik kann bevorzugt zwischen 10 und 30 µm liegen. Sie ist neben ihrem amorphen SiO<sub>2</sub>-Anteil aus kristallinen Bereichen aufgebaut, die aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Nebengruppenmetalle bestehen. Der Anteil dieser Oxide am glaskeramischen Körper beträgt zwischen 1 und 50 Gew.-%. Ansonsten gilt bezüglich der porösen Glaskeramik das für die beladene Glaskeramik Gesagte.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung richtet sich auf ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der Glaskeramik, bei dem man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen SiO<sub>2</sub>-Sols und einer oder mehrerer wäßriger Sole von Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der Metalle der Nebengruppen herstellt.

Bevorzugt kann man dem Solgemisch zusätzlich 0-20 Gew.-%, bezogen auf das Solgemisch, einer wäßrigen Lösung eines Salzes hinzufügen. Als Salze können im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Metallsalze verwendet werden. Bevorzugt sind Metallsalze wie Alkalinitrate und/oder -acetate sowie Nitrate der Metalle der Nebengruppen einzusetzen. Die Zugabe der Lösungen von Metallsalzen zur Solmischung ermöglicht die Herstellung von Pulvern mit hoher Festigkeit. Salze beeinflussen aber auch die Oberflächenchemie der resultierenden Pulver, was für viele Verwendungszwecke (Katalysatoren) von entscheidender Bedeutung ist. Außerdem bestimmen sie in hohem Maße das Verhalten der Pulver während der nachfolgenden Temperaturbehandlung. Es ist so beispielsweise möglich Teilchen aufzubauen, welche einen chemischen Gradienten der Zusammensetzung von Innen nach Außen aufweisen und so Keramikpulverkörner entstehen, bei denen Hülle und Kern andere chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

- Ebenso kann der Solmischung ggf. 0-10 Gew.-% (bezogen auf das Gemisch) an organischen Lösungsmitteln zugefügt werden. Als bevorzugt einzusetzende organische Lösungsmittel sind kurzkettige Alkohole, kurzkettige Säuren und chelatbildende
- 5 Lösungsmittel wie Acetylacetonat zu nennen.

- Anschließend wird das Solgemisch im Gasstrom getrocknet. Bevorzugt wird das Solgemisch sprühgetrocknet. Im Prinzip können jedoch auch andere, dem Fachmann bekannten Trocknungsprozedere wie beispielsweise die Lyophilisation
- 10 zur Herstellung der Glaskeramik dienen.

Abschließend wird sprühgetrocknetes Solgemisch bei  $> 800^{\circ}\text{C}$  und  $< 1300^{\circ}\text{C}$  calciniert.

Die beladene oder unbeladene poröse Glaskeramik kommt bevorzugt in Dentalwerkstoffen zum Einsatz.

- 15 Die Herstellung von Keramikpulvern mit den oben genannten Eigenschaften erfordert die Verwendung unterschiedlicher Precursoren, die jeweils ein Hauptmerkmal des resultierenden Pulvers dominant beeinflussen.

- Als Precursoren werden ein Oxid des Siliziums, mindestens
- 20 ein weiteres Oxid der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe oder der Nebengruppenmetalle und eventuell ein Salz gewählt.

- Als Siliziumoxide eignen sich z.B. auf pyrolytischem Wege hergestellte Pulver. Sie werden in einem wäßrigen
- 25 Lösungsmittel suspendiert, so daß ein Sol entsteht. Bei geeigneter Wahl der Ausgangssole entstehen Granulate, deren Verhältnis der Porenweiten  $d_{10}$  und  $d_{90}$  die Zahl 2,5 nicht übersteigt.  $d_{10}$  bezeichnet dabei die Porenweite, die der Anteil von 10 Vol-% der größten Poren nicht unterschreitet,
- 30 und  $d_{90}$  bezeichnet die Porenweite, die der Anteil von 90 Vol-% der größten Poren nicht unterschreitet.

Als Oxide, die für die Einstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften verantwortlich sind, können alle

Oxide verwendet werden, die als Suspension nicht agglomerierter, nanoskaliger Teilchen hergestellt werden können. Hier eignen sich vor allem Sole, die durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Metallsalzen und  
5 -alkoholaten entstehen.

Lösungen von Metallsalzen können als dritte Komponente zugegeben werden. Sie ermöglichen die Herstellung von Glaskeramiken mit hoher Festigkeit.

Die Keramikpulver werden hergestellt, indem das wäßrige Sol  
10 eines Oxids des Siliziums mit definiert agglomerierten Primärteilchen, das keinen oder nur einen geringen Anteil organischer Zusätze enthält, mit dem oder den Solen andere Oxide und den Salzlösungen vermischt und dann im heißen Gasstrom durch Lösungsmittelentzug verfestigt wird. Hierfür  
15 eignet sich der Sprühtrocknungsprozeß. Mit Hilfe einer nachfolgenden Temperaturbehandlung können agglomeratfreie Keramikpulver mit kugelförmigen Körnern, einstellbarem Porenvolumen und hoher Festigkeit hergestellt werden.

Die hierin vorgestellten erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe  
20 sind aufgrund der preiswert herzustellenden und dennoch nicht minder vorteilhaften glaskeramischen Füllstoffe (A) in ökonomisch akzeptabler Weise zu bereiten.

Durch das Auffinden der neuen porösen Glaskeramiken bzw. Füllstoffe (A) als Komponenten in neuen Dentalwerkstoffen  
25 erhält man mithin annehmbare (im Hinblick auf Bearbeitbarkeit, modische Akzeptanz, Festigkeit, Abrasionsfestigkeit, Polymerschrumpf, Haltbarkeit, Preis etc.) Alternativen gegenüber den im Kaubereich immer noch größtenteils eingesetzten Amalgamen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

#### Beispiel 1

Mit Hilfe eines Ultraturrax wird AEROSIL® 200 (Degussa AG) in Wasser eingearbeitet, so daß eine Suspension entsteht.

- 5 Dieses Sol wird 2 Tage auf einem Schüttler bewegt. Das SiO<sub>2</sub>-Sol wird danach mit den unten genannten Solen vermischt, so daß die in der Tabelle genannten Masseverhältnisse der Feststoffe resultieren.

- Ein Zirkonoxidsol wird hergestellt, indem man eine  
10 essigsäure Zirkoniumacetatlösung erwärmt, bis die Gelierung eintritt. Durch geeignete Wahl des pH-Wertes und Temperaturerniedrigung läßt sich das Gel wieder peptisieren, so daß ein Sol mit isolierten ZrO<sub>2</sub>-Teilchen entsteht, deren Durchmesser kleiner als 30 nm sind. Das Sol  
15 ist transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß beim Vermischen mit dem SiO<sub>2</sub>-Sol keine spontane Gelierung eintritt.

- Ein Titanoxidsol wird hergestellt, indem man eine basische wäßrige Lösung von Titan(IV)-bis-(ammoniumlactat)dihydroxid  
20 erwärmt, bis erste Opaleszenz auftritt. Das Sol bleibt auch bei der Lagerung weitgehend transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß beim Vermischen mit dem SiO<sub>2</sub>-Sol keine spontane Gelierung eintritt.

- Durch Sprühtrocknung der Solmischungen und anschließender  
25 Calcinierung lassen sich Pulver der unten genannten Zusammensetzungen herstellen. Pulver, die ausschließlich mit Hilfe des SiO<sub>2</sub>-Sols hergestellt wurden, sind zum Vergleich mit aufgenommen.

- Die Sprühtrocknung erfolgt bei Temperaturen kleiner 200 °C  
30 bei konstantem Durchfluß.

Masseanteil ZrO <sub>2</sub>	Masseanteil SiO <sub>2</sub>	Brechungsindex n <sub>D</sub>	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
0	100	1,472 (2)	2,26 (1)
10	90	1,509 (2)	2,39 (1)
30	70	1,59 (1)	2,70 (1)
50	50	1,68 (1)	3,23 (1)

## Beispiel 2

Die Herstellung der unten genannten Pulver entspricht weitgehend der in Beispiel 1 genannten, es wird jedoch zur Herstellung des SiO<sub>2</sub>-Sols zum einen AEROSIL® 200 (Degussa AG) und zum anderen AEROSIL® 90 (Degussa AG) verwendet. Die Porenweiten, die durch das verwendete AEROSIL® bestimmt werden, bleiben auch bei Zusatz von ZrO<sub>2</sub> erhalten.

Masseanteil ZrO <sub>2</sub>	Masseanteil SiO <sub>2</sub>	AEROSIL®- Art	Calciniertungs- temperatur (°C)	Porenweite (nm)
0	100	AEROSIL® 90	1100	62 (2)
10	90	AEROSIL® 90	1100	60 (2)
0	100	AEROSIL® 200	1050	32 (2)
10	90	AEROSIL® 200	1050	32 (2)

## Beispiel 3

Durch eine Variation der Calcinierungstemperatur bzw. der Calcinierungszeit läßt sich das Porenvolumen über einen großen Bereich bei weitestgehender Konstanz der Porenweiten  
 5 variieren, wie aus der untenstehenden Tabelle beispielhaft für ein Pulver mit 10 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  zu entnehmen ist. Eine Variation der Calcinierungszeit führt zu einem ähnlichen Verhalten.

Calcinierungs- temperatur (°C)	Calcinierungs- zeit (h)	Porenvolumen ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
900	5	n.b.	35 (2)	n.b.
1000	5	1279 (64)	33 (2)	125
1050	5	881 (44)	32 (2)	115
1100	5	287 (15)	25 (2)	52

10

## Beispiel 4

Durch die Verwendung von Metallsalzen zusätzlich zu den in Beispiel 2 genannten Ausgangsstoffen kann beispielsweise die Calcinierung gesteuert werden. Ein Beispiel für die  
 15 Porencharakteristik, wie sie für eine Glaskeramik mit 10 %  $\text{ZrO}_2$  und 90 %  $\text{SiO}_2$  bei Zusatz von Natriumnitrat zu beobachten ist, liefert die untenstehende Tabelle.

Zusatz von Natrium- nitrat	Calcinie- rungs- temperatur (°C)	Calcinie- rungszeit (h)	Porenvolumen (mm <sup>3</sup> /g)	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
nein	900	5	n.b.	35 (2)	n.b.
nein	1000	5	1279 (64)	33 (2)	125
ja	900	5	n.b.	31 (2)	n.b.
ja	1000	5	172	20 (2)	40

- Die beschriebenen porösen Füllstoffe werden zu Dental-Füllungswerkstoffen weiterverarbeitet. Dazu werden diese
- 5 mit weiteren Komponenten vermischt, wie in Beispiel 5 beschrieben. Die Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls erfolgt im 3-Punkt-Biegeversuch. Einzelheiten zur Probengeometrie und dem Prüfverfahren sind der Norm ISO 4049:1988 zu entnehmen.

#### 10 Beispiel 5:

- In 47,13 g einer Monomermischung, bestehend aus 35 Teilen Bis-GMA, 35 Teilen UDMA und 30 Teilen TEGDMA, werden 52,87 g des silanisierten porösen Füllstoffes aus
- Beispiel 2 zusammen mit 0,034 Gew.-% Campherchinon unter
- 15 Vacuum von 200 mbar eingearbeitet. Die entstehende Paste wird mit Licht (Degulux®) ausgehärtet. Biegefestigkeit: 92 ± 6 MPa, E-Modul: 4765 ± 89 MPa.



## Vergleichsbeispiel Dentalwerkstoff:

- Der Vergleich zum Stand der Technik bezieht sich auf das Produkt Solitaire der Fa. Kulzer. Dieses Material enthält ca. 30 Gew.-% eines porösen Füllstoffes, bestehend aus
- 5 100 %  $\text{SiO}_2$  sowie zusätzlich zur Verstärkung noch ca. 30 Gew.-% kompakter Glaspartikel einer mittleren Partikelgröße von 0,7  $\mu\text{m}$ . Die Messung der Festigkeitseigenschaften erfolgte in oben beschriebener Art und Weise. Biegefestigkeit:  $51 \pm 6 \text{ MPa}$ ,
- 10 E-Modul:  $2765 \pm 89 \text{ MPa}$ .

## Patentansprüche:

1. Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff (A) eine poröse Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind.
2. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des Füllstoffs (A) größer als 10 nm und kleiner als 100 nm ist.
3. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 und 30 µm beträgt.
4. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 500 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g ist.

5. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
6. Dentalwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und 50 Gew.-% im Füllstoff (A) vorhanden sind.
7. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im auspolymerisierten Zustand das Verhältnis der Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) bei Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 30-50 zu 30-60 zu 5-20 liegt (in Summe 100).
8. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen ist.
9. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B) chemisch modifiziert ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des

Dentalwerkstoffs mit gasförmigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffes nach Anspruch 1,  
5       dadurch gekennzeichnet,  
      daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10  
10       bis 11,  
      dadurch gekennzeichnet,  
      daß man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren  
15       polymerisierte Form überführt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10  
      bis 12,  
      dadurch gekennzeichnet,  
20       daß man den Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln belädt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10  
      bis 13,  
      dadurch gekennzeichnet,  
25       daß man die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B) chemisch modifiziert.
15. Mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladene poröse Glaskeramik.

16. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und  
kleiner als 1000 nm ist.
- 5 17. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15 und/oder 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und  
30 µm beträgt.
- 10 18. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 15 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Porenvolumen der Glaskeramik größer als  
150 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g ist.
- 15 19. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 15 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4.  
Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen  
enthält.
- 20 20. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und  
50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
- 25 21. Poröse Glaskeramik mit einem Porenvolumen von größer  
als 150 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g.
22. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und  
kleiner als 1000 nm ist.

23. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21 und/oder 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und  
30 µm beträgt.
24. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der  
Ansprüche 21 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4.  
Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen  
enthält.
25. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und  
50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
26. Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik nach  
Anspruch 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen  
SiO<sub>2</sub>-Sols und eines oder mehrerer Sole von Oxiden der  
Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der  
Metalle der Nebengruppen herstellt.
27. Verfahren nach Anspruch 26,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man dem Gesamtsol eine wäßrige Lösung eines Salzes  
hinzufügt.
28. Verfahren nach Anspruch 26 und/oder 27,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man dem Solgemisch 0-10 Gew.% (bezogen auf das  
Solgemisch) an organischen Lösungsmitteln zufügt.

29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Solgemisch sprühtrocknet.
- 5 30. Verfahren nach Anspruch 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das sprühgetrocknete Solgemisch bei  $> 800^{\circ}\text{C}$  und  
<  $1300^{\circ}\text{C}$  calciniert.
- 10 31. Verwendung der porösen Glaskeramiken nach Anspruch 21  
in Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.
32. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 21 zum  
Beladen mit polymerisierbaren, ethylenisch  
ungesättigten Verbindungen.
- 15 33. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 15 in  
Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
PCT/EP 99/07057

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/02 A61K6/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 434 334 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26 June 1991 (1991-06-26)  page 10, last line -page 13, line 53 example 18 ---	1,2,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-27, 30,33
X	EP 0 832 636 A (DEGUSSA) 1 April 1998 (1998-04-01)  page 12, line 10 - line 39 claims 12,13 --- -/-	1,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-28,33

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2000

Date of mailing of the international search report

14/02/2000

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Petersilien 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thornton, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07057

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 839 511 A (TOKUYAMA CORP) 6 May 1998 (1998-05-06)  page 9, line 45 - line 47 claims figure 1 ---	1,2,4-7, 9,11,15, 16, 18-22, 24,25, 31-33
A	EP 0 048 681 A (EHRNFORD LARS EDGAR MARTIN) 31 March 1982 (1982-03-31) cited in the application claims -----	1-4,7, 10-12, 15-18,33

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07057

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0434334 A	26-06-1991	CA 2032773 A	22-06-1991
		DE 69006472 D	17-03-1994
		DE 69006472 T	01-09-1994
		JP 4235108 A	24-08-1992
		US 5449703 A	12-09-1995
		US 5318999 A	07-06-1994
EP 0832636 A	01-04-1998	AU 3931897 A	02-04-1998
		BR 9704938 A	25-05-1999
		DE 19741286 A	02-04-1998
		JP 10114617 A	06-05-1998
		US 5952399 A	14-09-1999
EP 0839511 A	06-05-1998	JP 10130116 A	19-05-1998
		US 5856374 A	05-01-1999
EP 0048681 A	31-03-1982	SE 423395 B	12-08-1982
		BR 8105957 A	04-05-1982
		CA 1149125 A	05-07-1983
		JP 1607089 C	13-06-1991
		JP 2033003 B	25-07-1990
		JP 57082302 A	22-05-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07057

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSBEGRIFFES  
IPK 7 A61K6/02 A61K6/083

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 434 334 A (MINNESOTA MINING & MFG) 26. Juni 1991 (1991-06-26)  Seite 10, letzte Zeile -Seite 13, Zeile 53 Beispiel 18 ---	1,2,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-27, 30,33
X	EP 0 832 636 A (DEGUSSA) 1. April 1998 (1998-04-01)  Seite 12, Zeile 10 - Zeile 39 Ansprüche 12,13 --- -/-	1,5-9, 11-16, 19,20, 22, 24-28,33

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöst)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentaan 2  
NL - 2250 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Thornton, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07057

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 839 511 A (TOKUYAMA CORP) 6. Mai 1998 (1998-05-06)  Seite 9, Zeile 45 - Zeile 47 Ansprüche Abbildung 1 ---	1,2,4-7, 9,11,15, 16, 18-22, 24,25, 31-33
A	EP 0 048 681 A (EHRNFORD LARS EDGAR MARTIN) 31. März 1982 (1982-03-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-4,7, 10-12, 15-18,33

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07057

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0434334 A	26-06-1991	CA 2032773 A	22-06-1991
		DE 69006472 D	17-03-1994
		DE 69006472 T	01-09-1994
		JP 4235108 A	24-08-1992
		US 5449703 A	12-09-1995
		US 5318999 A	07-06-1994
EP 0832636 A	01-04-1998	AU 3931897 A	02-04-1998
		BR 9704938 A	25-05-1999
		DE 19741286 A	02-04-1998
		JP 10114617 A	06-05-1998
		US 5952399 A	14-09-1999
EP 0839511 A	06-05-1998	JP 10130116 A	19-05-1998
		US 5856374 A	05-01-1999
EP 0048681 A	31-03-1982	SE 423395 B	12-08-1982
		BR 8105957 A	04-05-1982
		CA 1149125 A	05-07-1983
		JP 1607089 C	13-06-1991
		JP 2033003 B	25-07-1990
		JP 57082302 A	22-05-1982

Formblatt PCT/ISA/210 (Antrag Patentfamilie)(Juli 1992)